

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5503871号  
(P5503871)

(45) 発行日 平成26年5月28日(2014.5.28)

(24) 登録日 平成26年3月20日(2014.3.20)

(51) Int.Cl.

F 1

C09K 11/08	(2006.01)	C09K 11/08	J
C09K 11/64	(2006.01)	C09K 11/64	CPC
C09K 11/73	(2006.01)	C09K 11/64	CPM
C09K 11/71	(2006.01)	C09K 11/64	CPX
C09K 11/59	(2006.01)	C09K 11/64	CPW

請求項の数 6 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2008-542432 (P2008-542432)
(86) (22) 出願日	平成18年11月22日 (2006.11.22)
(65) 公表番号	特表2009-516774 (P2009-516774A)
(43) 公表日	平成21年4月23日 (2009.4.23)
(86) 國際出願番号	PCT/US2006/045181
(87) 國際公開番号	W02007/120216
(87) 國際公開日	平成19年10月25日 (2007.10.25)
審査請求日	平成21年11月24日 (2009.11.24)
(31) 優先権主張番号	11/285,024
(32) 優先日	平成17年11月22日 (2005.11.22)
(33) 優先権主張国	米国(US)

前置審査

(73) 特許権者	503399964 ジーイー ライティング ソリューションズ エルエルシー アメリカ合衆国 オハイオ州 44125-4635 ヴァリー ヴィュー ハードライヴ 6180
(74) 代理人	100092093 弁理士 辻居 幸一
(74) 代理人	100082005 弁理士 熊倉 賢男
(74) 代理人	100084663 弁理士 箱田 篤
(74) 代理人	100093300 弁理士 浅井 賢治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 照明用途において使用するための電荷補償窒化物蛍光体

## (57) 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

白色光を放つための照明器具であって、250～550 nmにピーカーを有する放射線を放つ光源；及び光源に放射的に結合した蛍光体材料を含み、該蛍光体材料が、 $\text{Ca}_{1-a-b}\text{Ce}_a\text{Eu}_b\text{Al}_{1+a}\text{Si}_{1-a}\text{N}_3$  (式中、 $0 < a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ )； $\text{Ca}_{1-c-d}\text{Ce}_c\text{Eu}_d\text{Al}_{1-c}\text{(Mg, Zn)}_c\text{SiN}_3$  (式中、 $0 < c \leq 0.2$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ )； $\text{Ca}_{1-2e-f}\text{Ce}_e(\text{Li, Na})_e\text{Eu}_f\text{AlSiN}_3$  (式中、 $0 < e \leq 0.2$ 、 $0 \leq f \leq 0.2$ 、 $e+f>0$ )；又は $\text{Ca}_{1-g-h-i}\text{Ce}_g(\text{Li, Na})_h\text{Eu}_i\text{Al}_{1+g-h}\text{Si}_{1-g+h}\text{N}_3$  (式中、 $0 \leq g \leq 0.2$ 、 $0 < h \leq 0.4$ 、 $0 \leq i \leq 0.2$ 、 $g+i>0$ )の少なくとも1つを含む照明器具。

## 【請求項 2】

前記蛍光体材料が、 $\text{Ca}_{1-2e-f}\text{Ce}_e(\text{Li, Na})_e\text{Eu}_f\text{AlSiN}_3$  (式中、 $0 < e \leq 0.2$ 、 $0 \leq f \leq 0.2$ 、 $e+f>0$ )；及び $\text{Ca}_{1-g-h-i}\text{Ce}_g(\text{Li, Na})_h\text{Eu}_i\text{Al}_{1+g-h}\text{Si}_{1-g+h}\text{N}_3$  (式中、 $0 \leq g \leq 0.2$ 、 $0 < h \leq 0.4$ 、 $0 \leq i \leq 0.2$ 、 $g+i>0$ )から選択される少なくとも1つを含み、且つ、前記蛍光体材料が、更に、 $(\text{Ba, Sr, Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl, F, Br, OH}) : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ； $(\text{Ba, Sr, Ca})\text{BPO}_5 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ； $(\text{Sr, Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6 * \text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$  (式中、 $0 < * \leq 1$ )； $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8 * 2\text{SrCl}_2 : \text{Eu}^{2+}$ ； $(\text{Ca, Sr, Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8 : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ； $\text{BaAl}_8\text{O}_{13} : \text{Eu}^{2+}$ ； $2\text{SrO} * 0.84\text{P}_2\text{O}_5 * 0.16\text{B}_2\text{O}_3 : \text{Eu}^{2+}$ ； $(\text{Ba, Sr, Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17} : \text{Eu}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ ； $(\text{Ba, Sr, Ca})\text{Al}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ； $(\text{Y, Gd, Lu, Sc, La})\text{BO}_3 : \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ ； $(\text{Ba, Sr, Ca})_2\text{Si}_{1-\frac{1}{2}(4-2)} : \text{Eu}^{2+}$  (式中、 $0 < \frac{1}{2}(4-2) \leq 0.2$ )； $(\text{Ba, Sr, Ca})_2(\text{Mg, Zn})\text{Si}_2\text{O}_7 : \text{Eu}^{2+}$ ； $(\text{Sr, Ca, Ba})(\text{Al, Ga, In})_2\text{S}_4 : \text{Eu}^{2+}$ ； $(\text{Y, Gd, Tb, La, Sm, Pr, Lu})_3(\text{Al, Ga})_5 : \text{Ce}^{3+}$  (式中、 $0 < 3/2 \leq 0.5$ )； $(\text{Lu, Y, Sc})_2 : (\text{Ca, Mg})_{1+\frac{1}{2}(2-3/2)}\text{Li} : \text{Mg}_2$ ； $(\text{Si, Ge})_3 : \text{P}_2\text{O}_{12} : \text{Ce}^{3+}$  (式中、 $0 < 3/2 \leq 0.5$ )； $(\text{Ca, Sr})_8(\text{Mg, Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2 : \text{Eu}$

10

20

$\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ ;  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ;  $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ ;  $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ ;  $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ ;  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ;  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ;  $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_N_\mu:\text{Eu}^{2+}$  (式中、 $2 + 4 = 3 \mu$ );  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_2\text{CaSi}_4\text{N}_{6+}\text{C}_{1-}:\text{Ce}^{3+}$  (式中、0.5);  $\text{Eu}^{2+}$ 及び/又は $\text{Ce}^{3+}$ でドープされた( $\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y}$ ) $-\text{SiAlON}$ ; 及び3.5MgO\*0.5MgF<sub>2</sub>\*GeO<sub>2</sub>:Mn<sup>4+</sup>を含む群から選択される1以上の追加の蛍光体を含む請求項1に記載の照明器具。

### 【請求項3】

$\text{Ca}_{1-a-b}\text{Ce}_a\text{Eu}_b\text{Al}_{1+a}\text{Si}_{1-a}\text{N}_3$  (式中、 $0 < a < 0.2$ 、 $0 < b < 0.2$ );  $\text{Ca}_{1-c-d}\text{Ce}_c\text{Eu}_d\text{Al}_{1-c}\text{Si}_c\text{N}_3$  (式中、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.2$ );  $\text{Ca}_{1-2e-f}\text{Ce}_e(\text{Li}, \text{Na})_e\text{Eu}_f\text{AlSiN}_3$  (式中、 $0 < e < 0.2$ 、 $0 < f < 0.2$ 、 $e+f>0$ ); 又は $\text{Ca}_{1-g-h-i}\text{Ce}_g(\text{Li}, \text{Na})_h\text{Eu}_i\text{Al}_{1+g-h}\text{Si}_{1-g+h}\text{N}_3$  (式中、 $0 < g < 0.2$ 、 $0 < h < 0.4$ 、 $0 < i < 0.2$ 、 $g+i>0$ )の少なくとも1つを含む蛍光体材料。

### 【請求項4】

$(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{Ce}_{0.02})(\text{Al}_{0.98}\text{Mg}_{0.02})\text{SiN}_3$ ;  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})(\text{Al}_{0.99}\text{Mg}_{0.01})\text{SiN}_3$ ;  $(\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.02}\text{Li}_{0.03})\text{Al}_{0.97}\text{Si}_{1.03}\text{N}_3$ ; 又は $(\text{Ca}_{0.90}\text{Eu}_{0.02}\text{Li}_{0.08})\text{Al}_{0.92}\text{Si}_{1.08}\text{N}_3$ の少なくとも1つを含む請求項3記載の蛍光体材料。

### 【請求項5】

$\text{Ca}_{1-a-b}\text{Ce}_a\text{Eu}_b\text{Al}_{1+a}\text{Si}_{1-a}\text{N}_3$  (式中、 $0 < a < 0.2$ 、 $0 < b < 0.2$ );  $\text{Ca}_{1-c-d}\text{Ce}_c\text{Eu}_d\text{Al}_{1-c}\text{Si}_c\text{N}_3$  (式中、 $0 < c < 0.2$ 、 $0 < d < 0.2$ );  $\text{Ca}_{1-2e-f}\text{Ce}_e(\text{Li}, \text{Na})_e\text{Eu}_f\text{AlSiN}_3$  (式中、 $0 < e < 0.2$ 、 $0 < f < 0.2$ 、 $e+f>0$ ); 又は $\text{Ca}_{1-g-h-i}\text{Ce}_g(\text{Li}, \text{Na})_h\text{Eu}_i\text{Al}_{1+g-h}\text{Si}_{1-g+h}\text{N}_3$  (式中、 $0 < g < 0.2$ 、 $0 < h < 0.4$ 、 $0 < i < 0.2$ 、 $g+i>0$ )の少なくとも1つ; 及び少なくとも1つの追加の蛍光体を含む蛍光体ブレンドであって、単独で又は蛍光体に放射的に結合した光源により放たれる放射線との組み合わせでのいずれかで、全般照明における使用に適する光を放つことが可能である蛍光体ブレンド。

### 【請求項6】

$\text{Ca}_{1-2e-f}\text{Ce}_e(\text{Li}, \text{Na})_e\text{Eu}_f\text{AlSiN}_3$  (式中、 $0 < e < 0.2$ 、 $0 < f < 0.2$ 、 $e+f>0$ ); 及び $\text{Ca}_{1-g-h-i}\text{Ce}_g(\text{Li}, \text{Na})_h\text{Eu}_i\text{Al}_{1+g-h}\text{Si}_{1-g+h}\text{N}_3$  (式中、 $0 < g < 0.2$ 、 $0 < h < 0.4$ 、 $0 < i < 0.2$ 、 $g+i>0$ )から選択される少なくとも1つが蛍光体ブレンドに含まれてあり、且つ、前記1以上の追加の蛍光体が、 $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F}, \text{Br}, \text{OH}):\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{BPO}_5:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ;  $(\text{Sr}, \text{Ca})_{10}(\text{PO}_4)_6\text{B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$  (式中、 $0 < x < 1$ );  $\text{Sr}_2\text{Si}_3\text{O}_8\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba})_3\text{MgSi}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{BaAl}_8\text{O}_{13}:\text{Eu}^{2+}$ ;  $2\text{SrO}*\text{0.84P}_2\text{O}_5*\text{0.16B}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Al}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}, \text{Sc}, \text{La})\text{BO}_3:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2\text{Si}_{1-x}\text{O}_{4-x}:\text{Eu}^{2+}$  (式中、 $0 < x < 0.2$ );  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})_2(\text{Mg}, \text{Zn})\text{Si}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})(\text{Al}, \text{Ga}, \text{In})_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{La}, \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Lu})_3(\text{Al}, \text{Ga})_5\text{O}_{12-3/2}:\text{Ce}^{3+}$  (式中、 $0 < x < 0.5$ );  $(\text{Lu}, \text{Y}, \text{Sc})_2\text{Si}_N_\mu:\text{Ce}^{3+}$  (式中、 $0 < x < 0.5$ );  $(\text{Ca}, \text{Mg})_2\text{Li}_2\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_{12-3/2}:\text{Ce}^{3+}$  (式中、 $0 < x < 0.5$ );  $(\text{Ca}, \text{Sr})_8(\text{Mg}, \text{Zn})(\text{SiO}_4)_4\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ;  $\text{Na}_2\text{Gd}_2\text{B}_2\text{O}_7:\text{Ce}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ ;  $(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Mg}, \text{Zn})_2\text{P}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ;  $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ ;  $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ ;  $(\text{Gd}, \text{Y}, \text{Lu}, \text{La})\text{VO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Bi}^{3+}$ ;  $(\text{Ca}, \text{Sr})\text{S}:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Ce}^{3+}$ ;  $\text{SrY}_2\text{S}_4:\text{Eu}^{2+}$ ;  $\text{CaLa}_2\text{S}_4:\text{Ce}^{3+}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{MgP}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ;  $(\text{Y}, \text{Lu})_2\text{WO}_6:\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Mo}^{6+}$ ;  $(\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca})\text{Si}_N_\mu:\text{Eu}^{2+}$  (式中、 $2 + 4 = 3 \mu$ );  $\text{Ca}_3(\text{SiO}_4)\text{Cl}_2:\text{Eu}^{2+}$ ;  $(\text{Y}, \text{Lu}, \text{Gd})_2\text{CaSi}_4\text{N}_{6+}\text{C}_{1-}:\text{Ce}^{3+}$  (式中、 $0 < x < 0.5$ );  $\text{Eu}^{2+}$ 及び/又は $\text{Ce}^{3+}$ でドープされた( $\text{Lu}, \text{Ca}, \text{Li}, \text{Mg}, \text{Y}$ ) $-\text{SiAlON}$ ; 及び3.5MgO\*0.5MgF<sub>2</sub>\*GeO<sub>2</sub>:Mn<sup>4+</sup>を含む群から選択される請求項5記載の蛍光体ブレンド。

### 【発明の詳細な説明】

### 【発明の詳細な説明】

### 【0001】

### 背景

本件の典型的実施態様は、新規蛍光体組成物に関する。それらは、全般照明の目的のた

めに、L E D 発生紫外線(U V)、紫色又は青色放射線を、白色光又は他の着色光に転化することに関連する特定の用途が見い出された。しかしながら、本発明は、また、コンピュータ断層撮影法(CT)及び陽電子放出断層撮影法(PET)における検知素子、U V、紫色及び/又は青色レーザー、及び異なる目的のための他の白色又は着色光源を放つので、Hgベースの蛍光灯における、放電灯における放射線の転化に適用可能であると理解されるべきである。

発光ダイオード(LED)は、他の光源のための代替品、例えば、白熱灯として使用されることが多い半導体発光体である。それらは、展示照明(display light)、警告灯及び表示灯として又は着色光が望まれる他の用途において特に有用である。LEDにより生じる光の色彩は、その製造において使用される半導体材料のタイプに依存する。

発光ダイオード及びレーザー(双方は、一般に、本件明細書において、LEDと称する)を含む着色半導体発光デバイスは、III~IV族合金、例えば、窒化ガリウム(GaN)から製造されている。LEDを形成するために、合金の層を、典型的には、基板、例えば、炭化ケイ素又はサファイアにおいてエピタキシャルドープされ、及び種々のn及びpタイプドーバントでドープして、特性、例えば、光の放射効率を改良することができる。GaNベースのLEDに関して、光は、一般に、電磁スペクトルのU V及び/又は青色範囲において放たれる。ごく最近までは、LEDは、LEDにより生じる光の固有の色彩のために、鮮やかな白色光が必要とされる照明用途に適していなかった。近年になって、LEDより放たれる光を、照明目的に有用な光に転化する技術が開発された。ある技術においては、LEDは、蛍光体層でコーティング又はカバーされる。蛍光体は、電磁スペクトルの一部において放射エネルギーを吸収し及び電磁スペクトルの他の部分でエネルギーを放つ。ある重要なクラスの蛍光体は、非常に高度な化学的純度の及び少量の他の要素(“活性剤”と称される)が、添加されて、それらを有効な蛍光体材料に添加する制御された組成の結晶性無機化合物である。活性剤及びホスト無機化合物の適切な組み合わせで、発光の色彩を制御することができる。最も有用な及びよく知られた蛍光体は、可視範囲を超える電磁放射線による励起に応答して、電磁スペクトルの可視部分における放射線を放つ。

### 【0002】

LEDにより生じる放射線により励起された蛍光体を介在(interpose)させることにより、例えば、スペクトルの可視範囲における異なる波長の光が生じ得る。着色されたLEDは、玩具、表示灯及び他のデバイスにおいて使用されることが多い。製造業者は、継続的に、カスタムカラー(custom color)及びより高度な明るさをもたらすため、そのようなLEDにおいて使用するための新規な着色蛍光体を探している。

着色LEDに加えて、LED放出光及び蛍光体放出光の組み合わせを使用して、白色光をもたらすことができる。最も人気のある白色LEDは、青色発光GaNNチップをベースとする。青色発光チップは、いくつかの青色放射線を補色に転化する(例えば、黄緑色発光)蛍光体でコーティングされる。蛍光体及びLEDチップからの全体的な光は、相関色温度(CCT)及びCIE1931色度図における対応カラーコーディネート(x及びy)を有するカラーポイントを提供し、及びそのスペクトル分布は、演色評価数(CRI)により測定される色彩レンダリング(rendering)機能を提供する。

CRIは、通常、一般演色評価数(general color rendering index)と称され及びRaと省略される8つの標準色サンプル(R<sub>1-8</sub>)についての平均値として一般に定義される。

一つの知られている白色発光デバイスは、蛍光体、例えば、セリウムドープされたイットリウムアルミニウムガーネットY<sub>3</sub>A<sub>1.5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>(“YAG”)と組み合わされた青色範囲(約440~約480nm)におけるピーク発光波長を有する青色発光LEDを含む。蛍光体は、LEDから放たれた放射線の一部を吸収し及び吸収した放射線を黄緑光に転化する。LEDにより放たれた青色光の残りは、蛍光体を介して透過(transmit)され及び蛍光体により放たれた黄色光と混合される。観察者は、青色及び黄色光の混合物を白色光と認識する。

### 【0003】

10

20

30

40

50

先に記載した青色LED-YAG蛍光体デバイスは、典型的には、約4000~8000Kの調節可能な色温度範囲で約70~82の一般演色評価数( $R_a$ )の白色光を生じる。典型的な全般照明適用には、青色LED-YAGアプローチを用いて可能なものより高いCRI値及びより低い CCT 値が必要とされる。CRIを改良する目的で、最近商業的に入手可能なLEDには、90周辺の $R_a$ で4000K以下の色温度を提供するために赤色蛍光体、例えば、 $\text{Ca}_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ 又は( $\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Ca}$ )<sub>2</sub> $\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$ を含む、YAG蛍光体及び1以上の追加の蛍光体のブレンドが用いられる。

従って、白色及び着色LEDの製造において及び他の用途において、単一の蛍光体成分として又は蛍光体ブレンドの一部として使用可能な追加の蛍光体組成物が継続的に要求されている。そのような蛍光体組成物は、良好な色品質( $\text{CRI} > 80$ )及び広範な色温度の双方を有する光源を製造する能力を含む所望な特性を有するLEDのむらのない広範な配列(even wider array)を可能にするであろう。

#### 【0004】

##### 簡単な説明

第1の態様においては、 $\text{Ca}_{1-a-b}\text{Ce}_a\text{Eu}_b\text{Al}_{1+a}\text{Si}_{1-a}\text{N}_3$ (式中、 $0 < a < 0.2, 0 < b < 0.2$ )を含む蛍光体が提供される。

第2の態様においては、 $\text{Ca}_{1-c-d}\text{Ce}_c\text{Eu}_d\text{Al}_{1-c}(\text{Mg}, \text{Zn})_c\text{SiN}_3$ (式中、 $0 < c < 0.2, 0 < d < 0.2$ )を含む蛍光体が提供される。

第3の態様においては、 $\text{Ca}_{1-2e-f}\text{Ce}_e(\text{Li}, \text{Na})_e\text{Eu}_f\text{AlSiN}_3$ (式中、 $0 < e < 0.2, 0 < f < 0.2, e+f > 0$ )を含む蛍光体が提供される。

第4の態様においては、 $\text{Ca}_{1-g-h-i}\text{Ce}_g(\text{Li}, \text{Na})_h\text{Eu}_i\text{Al}_{1+g-h}\text{Si}_{1-g+h}\text{N}_3$ (式中、 $0 < g < 0.2, 0 < h < 0.4, 0 < i < 0.2, g+i > 0$ )を含む蛍光体が提供される。

第5の態様においては、先に定義した蛍光体の1つ及び約250~約550nmのピーク発光を有する半導体光源を含む発光デバイスが提供される。

第6の態様においては、先に定義した1以上の蛍光体及び少なくとも1つの追加の蛍光体を含む蛍光体ブレンドが提供され、ここで、蛍光体ブレンドは、単独で又は蛍光体ブレンドに放射的に結合した半導体光源により放たれる放射線との組み合わせで全般照明における使用に適する光を放つことが可能である。

#### 【0005】

##### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1の実施態様に従った照明系の図式的横断面図である。

図2は、本発明の第2の実施態様に従った照明系の図式的横断面図である。

図3は、本発明の第3の実施態様に従った照明系の図式的横断面図である。

図4は、本発明の第4の実施態様に従った照明系の切り取り(cutaway)側面斜視図である。

図5は、励起が470nm以下の1つの本件実施態様の蛍光体の発光スペクトルである。

図6は、他の本件実施態様の蛍光体の発光及び吸収スペクトルである。

図7は、他の実施態様に従った種々の蛍光体の発光スペクトルである。

図8は、他の実施態様に従った種々の蛍光体の拡散反射スペクトルである。

図9は、他の本件実施態様に従ったLEDベースのランプの誘導(simulated)発光スペクトルである。

#### 【0006】

##### 詳細な説明

蛍光体は、放射線(エネルギー)を可視光に転化する。蛍光体の異なる組み合わせは、異なる着色光の放射を提供する。蛍光体を起源とする着色光は、色温度を提供する。新規な蛍光体組成物及びLED及び他の光源におけるそれらの使用が、本件明細書において示される。

蛍光体転化材料(蛍光体材料)は、生じたUV又は青色放射線を、異なる波長の可視光に転化する。生じた可視光の色彩は、蛍光体材料の特定の成分に依存する。蛍光体材料は

10

20

30

40

50

、単に、単一の蛍光体組成物又は2以上の基本色の蛍光体、例えば、所望の色彩（色合い）の光を放つための1以上の黄色及び赤色蛍光体との特定の混合物を含み得る。本件明細書において使用するように、用語“蛍光体材料”は、単一の蛍光体組成物及び2以上の蛍光体組成物のブレンドの双方を含むことが意図される。

鮮やかな白色光を生じるLEDランプが、所望の品質を光源としてのLEDに付与するのに有用であることが分かった。本発明のある実施態様においては、白色光を提供する、蛍光材料蛍光体転化材料コーティングLEDチップを開示する。蛍光体材料は、個々の蛍光体又は特定の波長の放射線、例えば、UV～可視LEDにより放たれるような約250～550nmの放射線を、異なる波長の可視光へ転化する個々の蛍光体を含む、2以上の蛍光体組成物であってもよい。蛍光体材料（及び可視光を放つ場合にはLEDチップ）により提供される可視光は、強度及び明るさが高い鮮やかな白色光を含む。10

#### 【0007】

図1に関し、典型的なLEDベースの発光アセンブリ又はランプ10が、本発明の1つの好ましい構造体に従って示される。発光アセンブリ10は、半導体UV又は可視線源、例えば、発光ダイオード(LED)チップ及びLEDチップに電気的に結合したリード14を含む。リード14は、太いリードフレームにより支持された細いワイヤーを含んでいてもよく又はリードは、自立した電極を含んでいてもよく及びリードフレームは、省略されていてもよい。リード14は、電流をLEDチップ12に流し及び従って、LEDチップ12が放射線を放つ。

ランプは、その放たれた放射線が蛍光体に向かうとき白色光を生じ得る半導体可視又はUV光源を含んでいてもよい。本発明におけるLEDチップの好ましいピーク発光は、開示された実施態様における蛍光体のアイデンティティに依存し及び例えば、250～550nmの範囲に及んでいてもよい。ある好ましい実施態様においては、しかしながら、LEDの発光は、近紫外域～藍色域にあり及び約350～約500nmの範囲にピーク波長を有する。典型的には、半導体光源は、種々の不純物でドープされたLEDを含む。従って、LEDは、適切なII-V、II-VI又はIV-IV半導体層をベースとし及び約250～550nmピーク発光波長を有する半導体ダイオードを含んでいてもよい。20

好ましくは、LEDは、GaN、ZnSe又はSiCを含む、少なくとも1つの半導体層を含んでいてもよい。例えば、LEDは、約250nmより高く及び約550nmより低いピーク発光波長を有する、式 $In_xGa_{1-x}N$ （式中、0 < j < 1, 0 < k < 1 及び j + k + l = 1）により表される窒化化合物半導体を含んでいてもよい。そのようなLED半導体は、当該技術分野において知られている。放射線源は、便宜のため、本件明細書においてLEDと称する。しかしながら、本件明細書において使用されるように、その用語は、例えば、半導体レーザーダイオードを含む全ての半導体放射線源を包含する。30

#### 【0008】

本件明細書において議論される本発明の典型的構造の一般的議論は、無機LEDベースの光源に関するものであるが、LEDチップは、他に記載のない限り有機発光構造体又は他の放射線源により置き換えることができること及びLEDチップ又は半導体への言及は、単に、適切な放射線源の典型であることが理解されるべきである。

LEDチップ12は、シェル18内にカプセル化されていてもよく、それは、LEDチップ及びカプセル化材料20を包含する。シェル18は、例えば、ガラス又はプラスチックであってもよい。好ましくは、LED12は、実質的に、カプセル化材料20の中心に置かれる。カプセル化材料20は、好ましくは、当該技術分野において知られるように、エポキシ、プラスチック、低温ガラス、ポリマー、熱可塑性物質、熱硬化性材料、樹脂、シリコーン又は他のタイプのLEDカプセル化材料である。場合により、カプセル化材料20は、スピノンガラス又はいくつかの他の高屈折率材料であってもよい。好ましくは、カプセル化材料20は、エポキシ又はポリマー材料、例えば、シリコーンである。シェル18及びカプセル化材料20の双方は、好ましくは、LEDチップ12及び蛍光体材料22（以下に記載される）により生じる光の波長に関し、透過的又は実質的に透過的である。代替実施態様においては、ランプ10は、外側シェル18なしにカプセル化材料のみ4050

を含んでいてもよい。LEDチップ12は、例えば、リードフレーム16により、自立電極、シェル18の底により、又はシェル又はリードフレームに取り付けられたペデスタル(示されていない)により支持されていてもよい。

#### 【0009】

照明系の構造体は、LEDチップ12に放射的に結合された蛍光体材料22を含む。放射的に結合されたとは、一方からの放射線が他方に伝えられるように互いに関連していることを意味する。

この蛍光体材料22は、適切な方法によりLED12に堆積される。例えば、蛍光体の水性サスペンションを形成することができ及び蛍光体層としてLED表面に施すことができる。その1つの方法においては、蛍光体粒子がランダムに懸濁されているシリコーンスラリーが、LEDの周辺に置かれる。この方法は、単に、蛍光体材料22及びLED12の見込みのある位置の典型例である。従って、蛍光体材料22は、蛍光体サスペンションをLEDチップ12にわたりコーティング及び乾燥することによりLEDチップ12の発光表面にわたり又は直接的にコーティングすることができる。シェル18及びカプセル化材料20の双方は透過的であり、光24がその要素を通して伝わることを可能にすべきである。制限することを意図する訳ではないが、ある実施態様においては、蛍光体材料の中央粒径は、約1～約10μm(約1～約10ミクロン)であってもよい。

#### 【0010】

図2は、本発明の好ましい実施態様に従った系の第2の好ましい構造体を説明する。図2の実施態様の構造体は、蛍光体材料122が、LEDチップ12上に直接的に形成される代わりに、カプセル化材料120内に散在されることを除いては、図1のものと同様である。蛍光体材料(粉末形態にある)は、カプセル化材料120の単一領域内に又はより好ましくは、カプセル化材料のボリューム全体にわたり散在されてもよい。LEDチップ112により放たれる放射線126は、蛍光体材料122により放たれる光と混合され、及び混合光は、白色光124として現れる。蛍光体が、カプセル化材料120内に散在されるべきである場合、蛍光体粉末が、LEDチップ112の周辺に載せられた、ポリマー前駆物質に添加されてもよく、及びポリマー前駆物質が硬化されて、ポリマー材料を凝固してもよい。他の知られた蛍光体散在法、例えば、トランスファーローディング(transferring loading)をまた使用してもよい。

#### 【0011】

図3は、本発明の好ましい態様に従った系の第3の好ましい構造物を説明する。図3に示された実施態様の構造物は、蛍光体材料222が、LEDチップ212にわたり形成される代わりに、シェル218の表面にコーティングされることを除いては、図1のものと同様である。蛍光体材料は、好ましくは、シェル218の内面にコーティングされるが、蛍光体は、所望なら、シェルの外面にコーティングされていてもよい。蛍光体材料222は、シェルの表面全体に又はシェルの表面の上部のみにコーティングされていてもよい。LEDチップ212により放たれた放射線226は、蛍光体材料222により放たれた光と混合され、及び混合光は、白色光224として現れる。当然ながら、図1～3の構造体は組み合せることができ及び蛍光体は、2つ又は3つ全部の位置に又は他の適切な位置に、例えば、シェルから離して又はLEDに組み込まれて位置していてもよい。

上記構造体においては、ランプ10は、また、複数の散在粒子(示されていない)を含んでいてもよく、それは、カプセル化材料に組み込まれている。散在粒子は、例えば、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子、例えば、アルミナ粉末又はTiO<sub>2</sub>粒子を含んでいてもよい。散在粒子は、好ましくは、極少量の吸収を伴って、LEDチップから放たれたコヒーレント光を効率的に散乱させる。

図4における第4の好ましい構造体に示したように、LEDチップ412は、反射カップ430に取り付けられていてもよい。カップ430は、反射材料、例えば、アルミナ、チタニア、又は当該技術分野において知られている他の誘電性粉末から製造され又はそれらでコーティングされていてもよい。好ましい反射材料は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。図4の実施態様の構造体の残りは、先の図のものと同じであり及び2つのリード416、LEDチップ

10

20

30

40

50

12を第2リードと電気的に接続する導線432及びカプセル化材料420を含む。

#### 【0012】

ある実施態様においては、本発明は、新規蛍光体組成物を提供し、それは、上記LED光における蛍光体組成物22に使用することができ、ここで、その組成物は、式 $\text{Ca}_{1-a-b}\text{Ce}_a\text{Eu}_b\text{Al}_{1+a}\text{Si}_{1-a}\text{N}_3$ （式中、 $0 < a \leq 0.2$ 、 $0 \leq b \leq 0.2$ ）を有する蛍光体組成物である。

第2の実施態様においては、蛍光体は、 $\text{Ca}_{1-c-d}\text{Ce}_c\text{Eu}_d\text{Al}_{1-c}(\text{Mg}, \text{Zn})_c\text{SiN}_3$ （式中、 $0 < c \leq 0.2$ 、 $0 \leq d \leq 0.2$ ）を含む。

第3の実施態様においては、蛍光体は、 $\text{Ca}_{1-2e-f}\text{Ce}_e(\text{Li}, \text{Na})_e\text{Eu}_f\text{AlSiN}_3$ （式中、 $0 \leq e \leq 0.2$ 、 $0 \leq f \leq 0.2$ 、 $e+f > 0$ ）を含む。

第4の実施態様においては、蛍光体は、 $\text{Ca}_{1-g-h-i}\text{Ce}_g(\text{Li}, \text{Na})_h\text{Eu}_i\text{Al}_{1+g-h}\text{Si}_{1-g+h}\text{N}_3$ （式中、 $0 \leq g \leq 0.2$ 、 $0 < h \leq 0.4$ 、 $0 \leq i \leq 0.2$ 、 $g+i > 0$ ）を含む。 10

種々の蛍光体が本件明細書に記載されており、その中においては、異なる要素が、括弧内において開示され及び点で分けられており、例えば、例として上記 $\text{Ca}_{1-c-d}\text{Ce}_c\text{Eu}_d\text{Al}_{1-c}(\text{Mg}, \text{Zn})_c\text{SiN}_3$ 蛍光体が挙げられることに留意すべきである。当該技術分野における当業者により理解されるように、このタイプの表記法は、蛍光体が、式中のいずれかの又は全ての特定要素を $0 \sim 100\%$ の比で含んでいてもよいことを意味する。即ち、このタイプの表記法は、上記発光体について、例えば、 $\text{Ca}_{1-c-d}\text{Ce}_c\text{Eu}_d\text{Al}_{1-c}(\text{Mg}_{1-q}\text{Zn}_q)_c\text{SiN}_3$ （式中、 $0 \leq q \leq 1$ ）と同一の意味がある。

これらの実施態様の1以上に従った典型的発光体は、 $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{Ce}_{0.02})(\text{Al}_{0.98}\text{Mg}_{0.02})\text{SiN}_3$ 、 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})(\text{Al}_{0.99}\text{Mg}_{0.01})\text{SiN}_3$ 、 $(\text{Ca}_{0.95}\text{Eu}_{0.02}\text{Li}_{0.03})\text{Al}_{0.97}\text{Si}_{1.03}\text{N}_3$ 、 $(\text{Ca}_{0.90}\text{Eu}_{0.02}\text{Li}_{0.08})\text{Al}_{0.92}\text{Si}_{1.08}\text{N}_3$ を含む。 20

#### 【0013】

図5は、470nm励起下の $(\text{Ca}_{0.97}\text{Eu}_{0.01}\text{Ce}_{0.02})(\text{Al}_{0.98}\text{Mg}_{0.02})\text{SiN}_3$ の発光スペクトルである。図6は、 $(\text{Ca}_{0.99}\text{Ce}_{0.01})(\text{Al}_{0.99}\text{Mg}_{0.01})\text{SiN}_3$ の励起及び発光スペクトルである。

ドーパントとしての $\text{Ce}^{3+}$ の使用により、他の発光体が存在する際に得られる照明デバイスの効率が上昇し得る。即ち、 $\text{Eu}^{2+}$ でドープされた蛍光体は、デバイスに存在する他の蛍光体により放たれる放射線を吸収することが知られているため、このことが、追加の蛍光体（例えば、YAG）が存在する場合にデバイスパッケージ効率(device package efficiency)を上昇させる付加的な利益を有しており、なぜなら、これらの蛍光体により放たれる光は、 $\text{Eu}^{2+}$ の濃度が低いために、それほど吸収されないであろうからである。 30

青色又はUV LEDチップとの多くの用途において適しているが、上記蛍光体は、LED光源における使用的ために1以上の追加の蛍光体とブレンドされてもよい。従つて、他の実施態様においては、LED照明アセンブリが提供され、それは、上記実施態様の1つからの蛍光体と1以上の追加の蛍光体とのブレンドを含む蛍光体組成物を含む。これらの蛍光体は、単一色ランプのために個々に又は全般照明のための白色光を生じさせるために他の蛍光体とのブレンドでのいずれかで使用することができる。これらの蛍光体は、適切な蛍光体とブレンドして、2500~10000Kの範囲のCCT及び50~99の範囲のCRIを有する白色発光デバイスをもたらすことができる。蛍光体ブレンドにおける本発明の蛍光体と使用するための適切な蛍光体の非制限的例を以下に記載する。 40

蛍光体ブレンドにおいて使用される個々の蛍光体の特定量は、所望の色温度に依存するであろう。蛍光体ブレンドにおける各蛍光体の相対量は、スペクトル質量(spectral weight)に関して記載することができる。スペクトル質量は、各蛍光体が、デバイスの全体発光スペクトルに貢献する相対量である。LED源からの残存ブリード(residual bleed)及び個々の蛍光体の全てのスペクトル質量は、合計して100%となるべきである。ブレンドされた蛍光体の好みしい実施態様においては、ブレンド中の上記蛍光体は、約1~75%の範囲のスペクトル質量を有するであろう。

#### 【0014】

制限することを意図する訳ではないが、本発明の蛍光体とのブレンドにおいて使用するための適切な蛍光体としては、以下のものが挙げられる：

(Ba、Sr、Ca)<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(Cl、F、Br、OH):Eu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>  
 (Ba、Sr、Ca)BPO<sub>5</sub>:Eu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>  
 (Sr、Ca)<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>\* B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup> (式中、0 < 1)  
 Sr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>\*2SrCl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
 (Ca、Sr、Ba)<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>  
 BaAl<sub>8</sub>O<sub>13</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
 2SrO\*0.84P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>\*0.16B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
 (Ba、Sr、Ca)MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>  
 (Ba、Sr、Ca)Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
 (Y、Gd、Lu、Sc、La)BO<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup> 10  
 (Ba、Sr、Ca)<sub>2</sub>Si<sub>1.04-2</sub>:Eu<sup>2+</sup> (式中、0 0.2)  
 (Ba、Sr、Ca)<sub>2</sub>(Mg、Zn)Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
 (Sr、Ca、Ba)(Al、Ga、In)<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
 (Y、Gd、Tb、La、Sm、Pr、Lu)<sub>3</sub>(Al、Ga)<sub>5.012-3/2</sub>:Ce<sup>3+</sup> (式中、0 0.5)  
 (Lu、Y、Sc)<sub>2.</sub>(Ca、Mg)<sub>1+Li</sub>Mg<sub>2-</sub>(Si、Ge)<sub>3-</sub>P<sub>012-</sub>:Ce<sup>3+</sup> (式中、0 0.5、0 0.5)  
 (Ca、Sr)<sub>8</sub>(Mg、Zn)(SiO<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>  
 Na<sub>2</sub>Gd<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>  
 (Sr、Ca、Ba、Mg、Zn)<sub>2</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>  
 (Gd、Y、Lu、La)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup> 20  
 (Gd、Y、Lu、La)<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>  
 (Gd、Y、Lu、La)VO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>  
 (Ca、Sr)S:Eu<sup>2+</sup>  
 (Ca、Sr)S:Eu<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>  
 SrY<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Eu<sup>2+</sup>  
 CaLa<sub>2</sub>S<sub>4</sub>:Ce<sup>3+</sup>  
 (Ba、Sr、Ca)MgP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Eu<sup>2+</sup>、Mn<sup>2+</sup>  
 (Y、Lu)<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>:Eu<sup>3+</sup>、Mo<sup>6+</sup>  
 (Ba、Sr、Ca)Si<sub>2</sub>N<sub>μ</sub>:Eu<sup>2+</sup> (式中、2 +4 =3 μ)  
 Ca<sub>3</sub>(SiO<sub>4</sub>)Cl<sub>2</sub>:Eu<sup>2+</sup> 30  
 (Y、Lu、Gd)<sub>2.</sub>Ca<sub>2</sub>Si<sub>4</sub>N<sub>6+</sub>C<sub>1.-</sub>:Ce<sup>3+</sup> (式中、0 0.5)  
 Eu<sup>2+</sup>及び/又はCe<sup>3+</sup>でドープされた(Lu、Ca、Li、Mg、Y)-SiAlON  
 3.5MgO\*0.5MgF<sub>2</sub>\*GeO<sub>2</sub>:Mn<sup>4+</sup>。

## 【0015】

本件での適用を目的として、蛍光体が、2以上のドーパントイオン（即ち、上記組成物におけるコロンの後のそれらのイオン）を有する際、これは、蛍光体が、材料内にそれらのドーパントイオンを少なくとも1つ（しかし、必ずしも全てではない）を有することを意味することが理解されるべきである。即ち、当該技術分野における当業者により理解されるように、このタイプの表記法は、蛍光体が、配合物内においてドーパントとしてこれらの特定イオンのいずれか又は全てを含んでいてもよいことを意味する。 40

先に述べたように、本件蛍光体は、単色光源を作り出すために単独で又は白色光源のためにブレンドにおいて使用することができる。ある好ましい実施態様においては、蛍光体組成物は、LEDデバイスから放たれる光が白色光であるように、1以上の上記蛍光体及び1以上のギャップ充填蛍光体のブレンドである。

蛍光体組成物が、2以上の蛍光体のブレンドを含む際、蛍光体ブレンド中の個々の蛍光体の比は、所望の光出力の特性に依存して変動し得る。種々の実施態様の蛍光体ブレンドにおける個々の蛍光体の相対的比率は、それらの発光が、背面照明デバイスにおいてブレンドされ及び使用される際、CIE色度図において所定のx及びy値の可視光が生じるように、調節することができる。先に述べたように、白色光が、好ましくは、生じる。この白色光は、例えば、約0.30～約0.55の範囲のx値及び約0.30～約0.55の 50

範囲の  $y$  値を有していてもよい。先に述べたように、しかしながら、蛍光体組成物における各蛍光体の厳密なアイデンティティ及び量は、エンドユーザーのニーズに従って変動し得る。

#### 【0016】

上記蛍光体組成物は、例えば、元素窒化物、酸化物、炭酸塩及び/又は水酸化物を出発材料として組み合せることによる蛍光体製造のための既知の溶液又は固形状態の反応過程を用いて製造することができる。他の出発材料としては、ニトレート、スルフェート、アセテート、シトарат又はオキサレートが挙げられる。あるいはまた、希土類酸化物の共沈物を、RE元素のための出発材料として使用することができる。典型的な方法においては、出発材料は、乾燥又は湿潤ブレンド法を介して組み合わされ及び空中で又は還元雰囲気下で又はアンモニア下において、例えば、1000～1600で燃焼される。10

フラックスを、混合工程の前又はその間に混合物に添加してもよい。このフラックスは、AlF<sub>3</sub>、NH<sub>4</sub>Cl又は他の従来のフラックスであってもよい。混合物の全質量の約20質量%未満、好ましくは、約10質量%未満のフラックスの量は、一般的に、フラックス目的(fluxing purpose)に適切なものである。

出発材料は、高速ブレンダー又はリボンブレンダーにおける攪拌又はブレンドを含むが、これらに制限される訳ではない機械的方法により一緒に混合することができる。出発材料は、皿形粉碎機、ハンマーミル又はジェット・ミルにおいて一緒に組み合わされ及び粉碎されてもよい。混合は、特には、出発材料の混合物が、その後の沈殿のために溶液にされるべき場合、湿式粉碎により行うことができる。混合物が湿潤したものである場合、それは、最初に、混合物の全てを最終組成物に転化するのに十分な時間、約900～約1700、好ましくは、約1100～約1600の温度で、還元雰囲気下で、燃焼される前に、乾燥されてもよい。20

#### 【0017】

燃焼は、バッチ式又は連続工程において、好ましくは、良好な気固接触を助長するために攪拌又は混合作用を伴って行うことができる。燃焼時間は、燃焼されるべき混合物の量、燃焼装置により行われるガスの比率及び燃焼装置における気固接触の質に依存する。典型的には、約10時間までの燃焼時間が適切であるが、相形成のために、粉碎後、所望の温度で、2～3回、再燃焼するのが望ましい。還元雰囲気は、典型的には、場合により、不活性ガス、例えば、窒素、ヘリウムなど又はそれらの組み合わせで希釈されていてもよい、還元ガス、例えば、水素、一酸化炭素、アンモニア又はそれらの組み合わせを含む。典型的な燃焼雰囲気は、窒素下の2%H<sub>2</sub>である。あるいはまた、混合物を含むつぼを、高純度炭素粒子を含む第2の閉鎖されたつぼにおいてパックし及び炭素粒子が空中に存在する酸素と反応し、それにより、還元雰囲気を提供するための一酸化炭素を生じるように空中で燃焼させることができる。顔料又はフィルターを蛍光体組成物に添加することが望ましいかもしれない。LEDが紫外線発光LEDである場合には、蛍光体層22は、また、0～5質量%（蛍光体の全質量をベースとする）の、250～550nmの波長を有する紫外線を吸収又は反射することが可能な顔料又は他の紫外線吸収材料を含んでいてもよい。30

適切な顔料又はフィルターとしては、250～550nmで生じる放射線を吸収可能な、当該技術分野においてしられるものが挙げられる。そのような顔料としては、例えば、ニッケルチタネート又はプラセオジムジルコネートが挙げられる。顔料は、250～550nmの範囲で生じる放射線の10～100%をフィルターするのに効果的な量で使用される。40

#### 【0018】

##### 実施例

サンプル蛍光体を、以下の出発材料を混合することにより製造した。僅かに過剰のLi<sub>3</sub>N（サンプル1モルあたり2%）を添加して、高温でのLi揮発を補った。全てのサンプルを、モルタル及び乳棒を用いて混合し及び覆いのないM○るつぼにおいて、800で2時間、次いで、1200で3時間及び最終的に1500で5時間、全て、サンプ50

ルの前にチャコールるつぼでの 2 % H<sub>2</sub> / N<sub>2</sub> 雰囲気下で燃焼させた。

サンプル 1 : Ca<sub>0.98</sub>Eu<sub>0.02</sub>AlSiN<sub>3</sub>

Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: 1.042 g

EuF<sub>3</sub>: 0.090 g

AIN: 0.882 g

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 1.006 g

サンプル 2 : Ca<sub>0.95</sub>Eu<sub>0.02</sub>Li<sub>0.03</sub>Al<sub>0.97</sub>Si<sub>1.03</sub>N<sub>3</sub>

Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: 1.017 g

EuF<sub>3</sub>: 0.091 g

AIN: 0.862 g

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 1.044 g

Li<sub>3</sub>N: 0.023 g

サンプル 3 : Ca<sub>0.90</sub>Eu<sub>0.02</sub>Li<sub>0.08</sub>Al<sub>0.92</sub>Si<sub>1.08</sub>N<sub>3</sub>

Ca<sub>3</sub>N<sub>2</sub>: 0.975 g

EuF<sub>3</sub>: 0.092 g

AIN: 0.827 g

Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>: 1.107 g

Li<sub>3</sub>N: 0.036 g

### 【 0 0 1 9 】

N I C H I A から商業的に入手可能な M F G 蛍光体 (3.5MgO\*0.5MgF<sub>2</sub>\*GeO<sub>2</sub>:Mn<sup>4+</sup>) との量子効率比較を含むこれらの蛍光体の特性を表 1 に記載する。

表 1

組成物	相対的な QE 対MFG	405 nmでの 吸収	(x、y)	光度(1m/w- rad)
Ca <sub>0.98</sub> Eu <sub>0.02</sub> AlSiN <sub>3</sub>	71	83	(0.665、 0.330)	98
Ca <sub>0.95</sub> Li <sub>0.03</sub> Eu <sub>0.02</sub> Al <sub>0.97</sub> Si <sub>1.03</sub> N <sub>3</sub>	79	83.5	(0.658、 0.339)	98
Ca <sub>0.90</sub> Li <sub>0.08</sub> Eu <sub>0.02</sub> Al <sub>0.92</sub> Si <sub>1.08</sub> N <sub>3</sub>	81	85	(0.646、 0.351)	110

10

### 【 0 0 2 0 】

4 0 5 n m 励起下でのこれらの組成物の発光スペクトルを図 7 に記載する。組成物 1 及び 3 の拡散反射スペクトルを図 8 に記載する。

CaAlSiN<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>; CaAlSiN<sub>3</sub>:Ce<sup>3+</sup>、Eu<sup>2+</sup>; Sr<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl:Eu<sup>2+</sup> ( " SAE " ) 及び Sr<sub>4</sub>Al<sub>14</sub>O<sub>25</sub>:Eu<sup>2+</sup> ( " SECA " ) の種々の蛍光体ブレンド及び 4 7 0 n m L E D チップを用いた L E D ベースの光の計算された特性を以下の表 2 に記載する。

表 2

30

サンプル	成分	X	y	CCT	Ra	L/Wrad
1	CaAlSiN <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> /SECA	0.437	0.405	3008	72	318
2	CaAlSiN <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> /SAE/SECA	0.381	0.377	4000	86	301
3	CaAlSiN <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> /CaAlSiN <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> 、Eu <sup>2+</sup> /SAE/SECA	0.406	0.392	3500	90	290
4	CaAlSiN <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> /CaAlSiN <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> 、Eu <sup>2+</sup> /SAE/SECA	0.406	0.392	3500	95	280
5	CaAlSiN <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> /CaAlSiN <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> 、Eu <sup>2+</sup> /SAE/SECA	0.437	0.405	3000	90	282
6	CaAlSiN <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> /CaAlSiN <sub>3</sub> :Ce <sup>3+</sup> 、Eu <sup>2+</sup> /SAE/SECA	0.460	0.411	2700	90	273

10

## 【0021】

2700KのCCTを有するLEDランプ(サンプル6)の誘導発光スペクトルを図9に記載する。

各蛍光体に適切なスペクトル質量(spectral weight)を与えることにより、蛍光体ブレンドの一部として、照明用途において使用される場合、スペクトルブレンドを生じさせて、特に、白色ランプのための色空間の関連部分をカバーすることができる。種々の所望のCCT、CRI及び着色ポイントのために、ブレンドに含ませる各蛍光体の適切な量を決定することができる。従って、蛍光体ブレンドをカスタマイズして、対応する高いCRIで、CCT又は着色ポイントのほとんどをもたらすことができる。当然のことながら、各蛍光体の色彩は、その厳密な組成に依存するであろう。しかしながら、そのような変化に必要とされる同一又は類似の特性照明デバイスをもたらすようにスペクトル質量の変化を決定することはささいなことであり及び種々の方法論、例えば、実験計画法(DOE)又は他の戦略を用いて当該技術分野における当業者により達成され得る。

20

本発明を使用することにより、広範な色温度にわたり、YAGのみを用いて達成され得るものより高いCRI値を有する単一蛍光体ランプが提供され得る。また、LEDブレンドにおける本件オキシ窒化蛍光体の使用により、全般照明(2500K~8000K)に重要な色温度の全範囲にわたり、90を超えるCRI値を有するランプが提供され得る。いくつかのブレンドにおいては、CRI値が、理論最大値100に接近する。

30

上記蛍光体組成物は、LEDとは別の付加的用途において使用することができる。例えば、材料は、Hg蛍光灯又は代替排出(alternate discharge)をベースとする蛍光灯において、ブラウン管において、プラズマ・ディスプレー・デバイスにおいて又は液晶ディスプレー(LCD)において蛍光体として使用することができる。材料は、また、電磁力口リメータにおけるシンチレータとして、線カメラにおいて、コンピュータ断層撮影スキヤナーにおいて、CT又はPET系におけるシンチレータ検出器要素として又はレーザーにおいて使用することができる。これらの使用は、単に例示的なものであり及び余すところなく記載した訳ではない。

40

典型的実施態様を、好ましい実施態様に関連して記載してきた。明らかに、改良及び変更が、上記の詳細な説明を読み及び理解することにより思い浮かぶであろう。典型的実施態様は、そのような改良及び変化のすべてが、それらがクレームの範囲又はそれらの同等物の範囲内にある限りにおいて含まれると解釈されることが意図される。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0022】

【図1】本発明の第1の実施態様に従った照明系の図式的横断面図である。

【図2】本発明の第2の実施態様に従った照明系の図式的横断面図である。

【図3】本発明の第3の実施態様に従った照明系の図式的横断面図である。

【図4】本発明の第4の実施態様に従った照明系の切り取り側面斜視図である。

50

【図5】励起が470nm以下の1つの本件実施態様の蛍光体の発光スペクトルである。

【図6】他の本件実施態様の蛍光体の発光及び吸収スペクトルである。

【図7】他の実施態様に従った種々の蛍光体の発光スペクトルである。

【図8】他の実施態様に従った種々の蛍光体の拡散反射スペクトルである。

【図9】他の本件実施態様に従ったLEDベースのランプの誘導発光スペクトルである。

【図1】

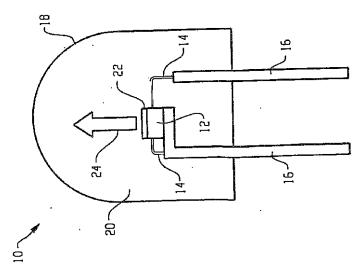


Fig. 1

【図2】

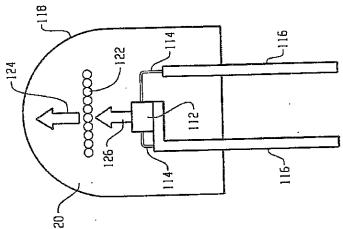


Fig. 2

【図3】

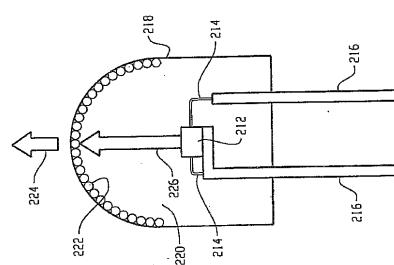


Fig. 3

【図4】

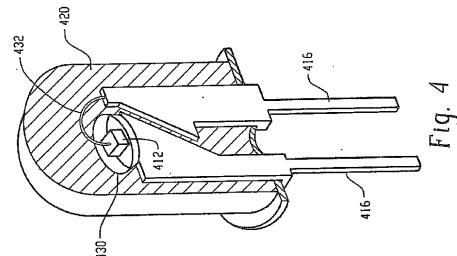


Fig. 4

【図5】

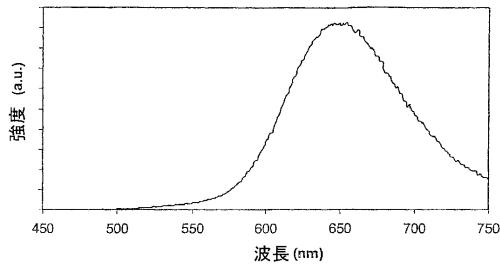


FIGURE 5

【図6】

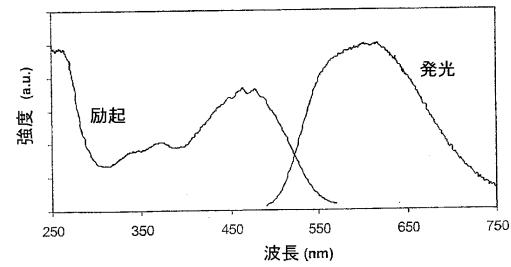


FIGURE 6

【図7】

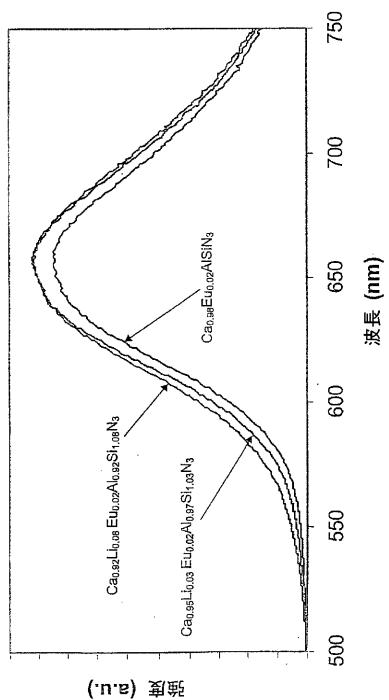


Figure 7

【図8】

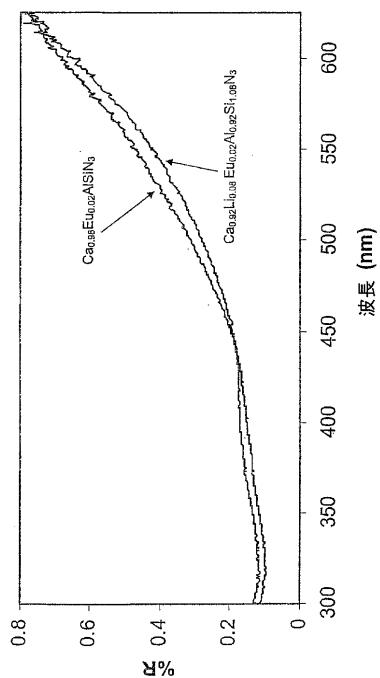


Figure 8

【図9】

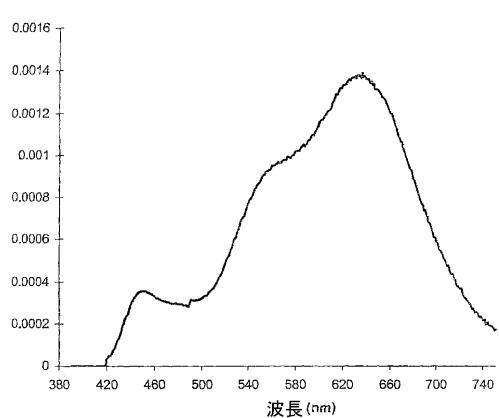


FIGURE 9

---

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I
C 0 9 K	11/78	(2006.01)
C 0 9 K	11/80	(2006.01)
C 0 9 K	11/82	(2006.01)
C 0 9 K	11/56	(2006.01)
C 0 9 K	11/84	(2006.01)
H 0 1 L	33/00	(2010.01)
		C 0 9 K 11/73 C P E
		C 0 9 K 11/71 C Q A
		C 0 9 K 11/59 C P P
		C 0 9 K 11/78 C Q C
		C 0 9 K 11/80 C P K
		C 0 9 K 11/82 C P D
		C 0 9 K 11/56 C P S
		C 0 9 K 11/84 C P R
		H 0 1 L 33/00

(74)代理人 100119013

弁理士 山崎 一夫

(74)代理人 100123777

弁理士 市川 さつき

(74)代理人 100111796

弁理士 服部 博信

(72)発明者 セトラー アナン アクユット

アメリカ合衆国 ニューヨーク州 12309 ニスカユーナ オーチャード パーク ドライヴ  
2081

(72)発明者 ラドコフ エミール ヴェルギロフ

アメリカ合衆国 オハイオ州 44132 ユークリッド レイクショア ブールヴァード 26  
241 #670

審査官 井上 恵理

(56)参考文献 国際公開第2005/103199(WO,A1)

特開2005-239985(JP,A)

国際公開第2005/090517(WO,A1)

国際公開第2005/052087(WO,A1)

特開2005-235934(JP,A)

特開2007-049114(JP,A)

特開2007-231245(JP,A)

特開2006-306982(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 11/00 - 11/89

C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )